



(51) 国際特許分類6 C08J 7/04, B32B 9/00	A1	(11) 国際公開番号 WO99/52973 (43) 国際公開日 1999年10月21日(21.10.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01969 (22) 国際出願日 1999年4月13日(13.04.99) (30) 優先権データ 特願平10/121835 1998年4月15日(15.04.98) JP 特願平11/104523 1999年4月12日(12.04.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)[JP/JP] 〒103-0012 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 大場弘行(OHBA, Hiroyuki)[JP/JP] 田中英明(TANAKA, Hideaki)[JP/JP] 佐藤智明(SATO, Tomoaki)[JP/JP] 長谷川智久(HASEGAWA, Tomohisa)[JP/JP] 雑賀 徹(SAIKA, Toru)[JP/JP] 〒311-3436 茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 呉羽化学工業株式会社 樹脂加工技術センター内 Ibaraki, (JP)		(74) 代理人 弁理士 三浦良和(MIURA, Yoshikazu) 〒101-0032 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 AU, CN, KR, NZ, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: GAS-BARRIER FILMS (54)発明の名称 ガスバリア性フィルム (57) Abstract A gas-barrier film obtained by applying a layer containing a metal compound to the surface of a molding layer obtained from a mixture of at least one (meth)acrylic polymer selected from the group consisting of poly(meth)acrylic acids and partially neutralized poly(meth)acrylic acids and a polyalcohol; and a laminated gas-barrier film comprising the gas-barrier film and a plastic film laminated thereto on either side. The gas-barrier films each is obtained by a simple method and has improved gas-barrier properties.		

(57)要約

ポリ（メタ）アクリル酸およびポリ（メタ）アクリル酸部分中和物からなる群から選ばれた少なくとも一種のポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーとポリアルコール類との混合物からなる成形物層の表面に金属化合物を含む層を塗工してなるガスバリア性フィルム及び前記ガスバリア性フィルムのいずれかの表面にプラスチックフィルムを積層したガスバリア性積層フィルムであって、簡便な方法で得られるガスバリア性が向上したガスバリア性フィルムが提供される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサウ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TR トルコ
CC 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	TT トリニダード・トバゴ
CF コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	NE ニジェール	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NL オランダ	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NO ノールウェー	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	PL ポーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェコ	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DK デンマーク	KR 韓国		

明 細 書

ガスバリア性フィルム

技術分野

本発明は、特定ポリマーからなる成形物層表面に金属化合物を塗工してなるガスバリア性フィルムに関する。より詳しくは、ポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーと糖類等のポリアルコール類の混合物からなる成形物層表面に金属化合物を塗工して得られるガスバリア性フィルムに関する。酸素等のガスバリア性、特に高湿度雰囲気での酸素ガスバリア性に優れたガスバリア性フィルムに関するもので、レトルト処理やボイル処理などの殺菌処理用途に好適なものである。

背景技術

従来から、プラスチックフィルムのガスバリア性を向上させる方法として、プラスチックフィルム内部に無機層状化合物をフィラーとして混入する方法（特開平 9-157406 号公報）、プラスチック表面に無機化合物を蒸着する方法（特開平 4-366142 号公報）が開示されている。前者においては、ガスバリア性を発現するために多量の無機層状化合物を添加しなければならず、マトリックス樹脂の透明性、機械的強度等の性質が悪化するのを否めなかった。また、後者においては、蒸着薄膜の製膜時、温度条件が高温に設定されるため樹脂層への熱的付加に起因し、樹脂層が軟化するおそれがあるのでポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートやポリイミド等の耐熱性樹脂に使用が制限された。また、ヤング率の低い樹脂は蒸着加工時の抗張力が低く蒸着膜にクラックが入り、ガスバリア性が劣化しがちであると云う問題もあった。

さらに、蒸着を行うためには系を真空にせねばならず操作が煩雑、装置が高価等の問題があった。また、特開平 8-142256 号公報においては、高分子フ

フィルム基材（Ａ）の少なくとも片面に、無機材料の蒸着膜（Ｂ）、さらに、該蒸着膜（Ｂ）の上にポリカルボン酸またはその部分中和物と糖類とからなる耐水性フィルム（Ｃ）が積層されている積層構造を少なくとも１つ含有する複合フィルムであり、該積層構造の少なくとも一方の側に、乾燥剤を含有するポリマー組成物の層（Ｄ）が配置された防湿複合蒸着フィルムが開示されている。しかし蒸着膜を用いるため、前記と同じ問題点が懸念される。ガスバリア性フィルムをより簡便に得る方法が求められていた。

本発明はこのような問題に着目してなされたもので、その目的は簡便な方法で得られるガスバリア性が向上したガスバリア性フィルムを提供することである。

発明の開示

本発明者らは、ポリ（メタ）アクリル酸およびポリ（メタ）アクリル酸部分中和物からなる群から選ばれた少なくとも一種のポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーとポリアルコール類との混合物からなる成形物層の表面に金属化合物を含む層を塗工してなるガスバリア性フィルムがかかる課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。なお、特開平８－２２４８２５号公報にはプラスチックフィルムと金属化合物からなるガスバリア性を有する積層体が開示されている。また、特開昭５８－１２８８５２号公報は、プラスチックフィルムとカルボキシル基含有ポリオレフィンからなるフィルムとを金属化合物を介することにより得られる優れた接着性を有する積層体を開示している。これらの構成はいずれも蒸着あるいはスパッタリングによって形成された連続した金属化合物の層を念頭においたものである。

すなわち本発明の第１は、ポリ（メタ）アクリル酸およびポリ（メタ）アクリル酸部分中和物からなる群から選ばれた少なくとも一種のポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーとポリアルコール類との混合物からなる成形物層の表面に金属化合物を含む層を塗工してなるガスバリア性フィルム及び、前記のガスバリア性フィ

ルムの成形物層の金属化合物を含む層が塗工されていない面が基材表面に固定されているガスバリア性フィルムを提供する。また、第1の発明において少なくとも成形物層が熱処理されているガスバリア性フィルムを提供する。さらに、第1の発明において金属化合物が酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムおよび水酸化亜鉛の群から選ばれた少なくとも一種の金属化合物であるガスバリア性フィルムを提供する。更に、前記第1の発明において金属化合物を含む層が金属化合物と樹脂との混合物の層であるガスバリア性フィルム及び殺菌処理用である該ガスバリア性フィルムを提供する。本発明の第2は、第1の発明のガスバリア性フィルムのいずれかの表面にプラスチックフィルムを積層したガスバリア性積層フィルムを提供する。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳述する。

本発明において、成形物層の表面に塗工する金属化合物を含む層は、金属化合物単独でもよいし、金属化合物を樹脂に混合又は分散させた（以後、「金属化合物と樹脂との混合物の層」と云う）ものでもよい。金属化合物を含む層を塗工するとは、金属化合物単独或いは金属化合物と樹脂との混合物の懸濁液を成形物層の表面に塗布することや噴霧すること、ディッピングにより成形物層の表面に塗布すること、或いは、粉体そのままをパウダリング、噴霧して成形物層の表面に塗布することを意味し、蒸着、スパッタリングによる塗布は含まない。

本発明のガスバリア性フィルムに形成される金属化合物を含む層は蒸着およびスパッタリングによって形成された連続した金属化合物の層とは表面の粗さの点で異なり、不連続相であっても、連続相であってもよい。また、金属化合物を含む層の導入は、以下に示すようにパウダリング、およびその懸濁液を塗布、噴霧するといった、簡便な方法で実施される。先にも記したように、プラスチックフィルムが耐熱性および高いヤング率を有する樹脂に限定され、操作が煩雑、装置が高価等の問題を有する蒸着およびスパッタリングによって形成される金属化合

物を含む層の表面平均粗さ (R a) は、A F M (原子間力顕微鏡) の測定によれば 0. 0 0 0 2 ~ 0. 0 0 2 μ m、また、T E M (透過型電子顕微鏡) 写真から後述する方法で算出すると、0. 0 0 0 1 ~ 0. 0 0 2 μ m であるのに対し、本発明における金属化合物単独層または金属化合物と樹脂との混合物層のそれは、A F M 測定によれば、0. 0 0 3 ~ 0. 0 3 μ m、更に好ましくは 0. 0 0 3 ~ 0. 0 2 μ m、T E M 写真からの算出によれば 0. 0 0 3 ~ 5 μ m、更に好ましくは 0. 0 1 ~ 3 μ m である。

さらに金属化合物を含む層をポリ (メタ) アクリル酸系ポリマーとポリアルコール類との混合物からなる成形物層表面に塗工した本発明のフィルムでは、成形物層中に隣接する金属化合物を含む層を塗工することによって、成形物層中に金属が侵入する。これは、後述するが E D X (エネルギー分散型 X 線分光) 法によって確認することが可能であり、その割合 (金属原子のカウント数 / 酸素原子のカウント数) は、金属化合物単独層または金属化合物と樹脂との混合物層と成形物層との界面から成形物層側に 0. 1 μ m の深さで 0. 1 ~ 2 0、より好ましくは 0. 5 ~ 1 0 である。この数値が大きい程、成形物層に金属化合物の存在割合が大きいことを示している。

本発明は、ポリ (メタ) アクリル酸およびポリ (メタ) アクリル酸部分中和物からなる群から選ばれた少なくとも一種のポリ (メタ) アクリル酸系ポリマーとポリアルコール類との混合物を乾燥しフィルム状の成形物層とし、この表面に、金属化合物を含む層を塗工してなるガスバリア性フィルム或いは該成形物層の金属化合物を含む層が塗工されていない面が基材層に固定されたガスバリア性フィルムに関する。また、成形物層に耐水性及び、さらにある程度のガスバリア性を付加する目的で、少なくとも成形物層を熱処理することが好ましい。また、成形物層が金属化合物を含む層或いは金属化合物と樹脂との混合物の層と隣接していることが必要である。

[ポリ（メタ）アクリル酸系ポリマー]

本発明で用いるポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーとは、アクリル酸およびメタクリル酸系の重合体であって、カルボキシル基を2個以上含有し、それらのカルボン酸系ポリマーおよびカルボン酸系ポリマーの部分中和物を含めた総称である。ポリ（メタ）アクリル酸は、具体的には、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸とメタクリル酸との共重合体、あるいはこれらの2種以上の混合物である。また、水及びアルコールなどの溶剤、あるいは水とアルコールの混合溶剤に可溶な範囲でアクリル酸、メタクリル酸とそれらのメチルエステル、エチルエステルとの共重合体を用いることもできる。これらの中では、アクリル酸またはメタクリル酸のホモポリマーや両者の共重合体が好ましく、アクリル酸のホモポリマーやアクリル酸が優位量となるメタクリル酸との共重合体が、酸素ガスバリアー性の点で、特に好適なものである。ポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーの数平均分子量は、特に限定されないが、ハンドリングの問題から好ましくは1,000～4,000,000、さらに好ましくは、2,000～250,000の範囲である。

ポリ（メタ）アクリル酸の部分中和物は、ポリ（メタ）アクリル酸のカルボキシル基をアルカリで部分的に中和する（即ち、カルボン酸塩とする）ことにより得ることができる。アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化アンモニウムなどが挙げられる。部分中和物は、通常、ポリ（メタ）アクリル酸の水溶液にアルカリを添加し、反応させることにより得ることができる。この部分中和物は、アルカリ金属塩またはアンモニウム塩などである。このアルカリ金属塩は一価の金属またはアンモニウムイオンとして成形物層に含まれる。ポリ（メタ）アクリル酸の部分中和物を用いると、成形物層の熱による着色を抑えることがあり得るので、場合によりこれを用いることが望ましい。

ポリ（メタ）アクリル酸とアルカリの量比を調節することにより、所望の中和

度とすることができる。ポリ（メタ）アクリル酸の部分中和物の中和度は、得られるフィルムの酸素ガスバリアー性の程度を基準として、選択することが好ましい。なお、中和度は、式：中和度（％）＝ $(N/N_0) \times 100$ と定義し、求めることができる。ここで、Nは部分中和されたポリ（メタ）アクリル酸1g中の中和されたカルボキシル基のモル数、 N_0 は部分中和する前のポリメタアクリル酸1g中のカルボキシル基のモル数である。

特開平7-165942号公報の記載によれば、ポリ（メタ）アクリル酸及びポリ（メタ）アクリル酸部分中和物からなる群より選ばれた少なくとも1種のポリ（メタ）アクリル酸系ポリマー（A）とポリアルコール系ポリマー（B）からなる本発明の成形物層に用いられる類のフィルムの酸素ガスバリアー性は、フィルム作成時の熱処理条件および用いた両ポリマーの混合割合を一定にした場合、用いた（A）の中和度の影響を受けることが分かっている。（A）としてポリ（メタ）アクリル酸を用いた場合と比較して、用いるポリ（メタ）アクリル酸を中和することで、得られるフィルムの酸素ガスバリアー性は向上する傾向にある。更に中和度を増加すると、フィルムの酸素ガスバリアー性は極大値（酸素透過度の極小値）を経て低下する傾向にある。中和度が20％を越える場合には、未中和のポリ（メタ）アクリル酸を用いた場合よりもフィルムの酸素ガスバリアー性は低下するとされている。

従って、酸素ガスバリアー性の観点から、本発明を構成する成形物層を形成するのに用いるポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーは、通常未中和物か中和度20％以下の部分中和物を用いることが望ましい。更に好ましくは、未中和物か中和度15％以下、さらに好ましくは中和度1～13％の部分中和物を用いることが望ましい。

[ポリアルコール類]

本発明で用いるポリアルコール類とは、分子内に2個以上の水酸基を有する低

分子化合物からアルコール系重合体までを含み、ポリビニルアルコール（PVA）や糖類および澱粉類を含むものである。前記分子内に2個以上の水酸基を有する低分子量化合物としては、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、ペンタエリトリール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどを例示できる。また、PVAはケン化度が通常95%以上、好ましくは98%以上であり、平均重合度が通常300~1500である。また、ポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーとの相溶性の観点からビニルアルコールを主成分とするビニルアルコールとポリ（メタ）アクリル酸との共重合体を用いることもできる。糖類としては、単糖類、オリゴ糖類および多糖類を使用する。これらの糖類には、特開平7-165942号公報に記載のソルビトール、マンニトール、ズルシトール、キシリトール、エリトリール等の糖アルコールや各種置換体・誘導体なども含まれる。これらの糖類は、水およびアルコール、あるいは水とアルコールの混合溶剤に溶解性のものが好ましい。

澱粉類は、前記多糖類に含まれるが、本発明で使用される澱粉類としては、小麦澱粉、トウモロコシ澱粉、モチトウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉、米澱粉、甘藷澱粉、サゴ澱粉などの生澱粉（未変性澱粉）のほか、各種の加工澱粉がある。加工澱粉としては、物理的変性澱粉、酵素変性澱粉、化学分解変性澱粉、化学変性澱粉、澱粉類にモノマーをグラフト重合したグラフト澱粉などが挙げられる。これらの澱粉類の中でも、例えば、馬鈴薯澱粉を酸で加水分解した水に可溶性の加工澱粉が好ましい。さらに好ましくは、澱粉の末端基（アルデヒド基）を水酸基に置換することにより得られる糖アルコールである。澱粉類は、含水物であってもよい。また、これらの澱粉類は、それぞれ単独で、或いは2種以上を組み合わせ使用することができる。

ポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーとポリアルコール類との混合比（重量比）は、高湿度条件下でも優れた酸素ガスバリアー性を有する成形物を得るという観点から、好ましくは99：1~20：80、さらに好ましくは95：5~40：60、最も好ましくは95：5~50：50である。

本発明を構成する成形物層の調製と製膜法について述べる。ポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーとポリアルコール類との混合物は、各成分を水に溶解させる方法、各成分の水溶液を混合する方法、ポリアルコール類水溶液中でアクリル酸モノマーを重合させる方法、その場合、所望により重合後アルカリで中和する方法などが採用される。ポリ（メタ）アクリル酸と、例えば、糖類とは水溶液にした場合、均一な混合溶液が得られる。水以外に、アルコールなどの溶剤、あるいは水とアルコールなどとの混合溶剤を用いてもよい。

また、成形物に耐水性とさらなるガスバリア性を付与する目的で熱処理する場合はその条件を緩和するために両ポリマーの混合溶液調製の際に、水に可溶な無機酸または有機酸の金属塩を適宜添加することができる。金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属を挙げることができる。無機酸または有機酸の金属塩の具体的な例としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化ナトリウム、ホスフィン酸ナトリウム（次亜リン酸ナトリウム）、亜リン酸水素二ナトリウム、リン酸二ナトリウム、アスコルビン酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、次亜硫酸ナトリウム等が挙げられる。好ましくは、ホスフィン酸ナトリウム（次亜リン酸ナトリウム）、ホスフィン酸カルシウム（次亜リン酸カルシウム）等のホスフィン酸金属塩（次亜リン酸金属塩）の少なくとも一種から選ばれるホスフィン酸金属塩（次亜リン酸金属塩）である。無機酸および有機酸の金属塩の添加量は、両ポリマーの混合溶液中の固形分量に対して、好ましくは0.1～40質量部、さらに好ましくは1～30質量部である。

これらの原料組成物から成形物層を形成する方法は、特に限定されないが、例えば、混合物の水溶液を金属板、ガラス板およびプラスチックフィルム等の支持体（基材）上に流延し、乾燥して皮膜を形成させる溶液流延法、あるいは混合物

の高濃度の水溶解液をエキストルーダーにより吐出圧力をかけながら細隙から膜状に流延し、含水フィルムを回転ドラムまたはベルト上で乾燥する押出法、プラスチックフィルムに該水溶液を塗工した後、塗工したフィルムを加熱下で延伸する方法などがある。或いは、複雑な形状をした基材の場合には、基材を原料組成物の溶液の中へ浸すことにより基材表面をコートする方法等がある。このようにして得られた乾燥皮膜を成形物層と称する。これらの製膜法の中でも、特に、溶液流延法（キャスト法、コーティング法）は、透明性に優れた成形物層（乾燥皮膜）を容易に得ることができるため好ましく用いられる。

溶液流延法を採用する場合には、固形分濃度は、好ましくは1～30質量％程度とする。水溶液を調製する場合、所望によりアルコールなど水以外の溶剤や柔軟剤等を適宜添加してもよい。また、予め、可塑剤（但し、分子内に2個以上の水酸基を有する低分子化合物は除く）や熱安定剤、スメクタイト系鉱物等無機層状化合物等を少なくとも一方の成分に配合しておくこともできる。成形物の厚みは、使用目的に応じて適宜定めることができ、特に限定されないが、好ましく0.01～100 μm 、さらに好ましくは0.1～50 μm 程度である。

コーティング法では、ポリ（メタ）アクリル酸と例えば糖類の混合物溶液を、エアナイフコーター、キスロールコーター、メタリングバーコーター、グラビアロールコーター、リバースロールコーター、ディップコーター、ダイコーター等の装置、あるいは、それらを組み合わせた装置を用いて、基材となる金属板、ガラス板、プラスチック等の支持体（基材）上に所望の厚さにコーティングし、次いでアーチドライヤー、ストレートバスのドライヤー、タワードライヤー、フローティングドライヤー、ドラムドライヤーなどの装置、あるいは、それらを組み合わせた装置を用いて、熱風の吹き付けや赤外線照射などにより水分を蒸発させて乾燥させ、皮膜（成形物）を形成させる。

次いで、基材上に固定された成形物層表面に、金属化合物を含む層として金属化合物単独又は金属化合物と樹脂との混合物の層を塗工する。金属化合物を構成

する金属としては、リチウム、ナトリウム、カルシウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属、亜鉛等の酸化数+2の遷移金属が有効である。また、使用する金属化合物の種類は、金属単体を含み、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩等の無機塩、カルボン酸塩、スルホン酸塩等の有機塩、ポリ(メタ)アクリル酸塩等のポリ酸塩等が挙げられる。これらのうちアルカリ土類金属、或いは酸化数+2の遷移金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩が好ましく、さらに好ましくは、成形物との接着性、ハンドリング性の観点から酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、酸化亜鉛および水酸化亜鉛、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムの群から選ばれた少なくとも一種の金属化合物が用いられる。金属化合物の形状としては粒子状のものが好ましい。

これらの金属化合物を含む層の塗工方法については特に制限はない。金属化合物を含む層が成形物層に隣接していればよい。金属化合物単独の層を塗工する場合には、金属化合物をパウダリングする方法、金属化合物を溶媒に分散させ、その懸濁液をグラビアロールコーター、リバースロールコーター、ディップコーターまたはダイコーター等で成形物層の表面に塗工する方法、懸濁液をスプレー等で噴霧する方法等が、具体例として挙げられる。本発明においては、金属化合物粒子層は必ずしも連続して形成する必要はなく、不連続であっても差し支えない。

懸濁液の溶媒は特に制限されず、水と各種溶媒および各種混合溶媒を使用することができる。溶媒としては、アルコール、脂肪族炭化水素、芳香族化合物から金属化合物の粉体の分散性、塗工性、ハンドリング性等から任意に選ばれる。好ましくは、炭素数10以下のアルコールである。上記金属化合物単独の層の塗工は必ずしも蒸着フィルムのように全面を覆う必要はないが、金属化合物としての塗工量は好ましくは0.01g~20g/m²、更に好ましくは0.03g~10g/m²、最も好ましくは0.06g~5g/m²である。この範囲を超えると、金

属化合物が飛散して工程上作成不能であり、満たない場合は十分なガスバリア性が発現しない。

金属化合物と樹脂との混合物の層の場合は、アルキド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ニトロセルロース、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、イソシアネートの群から選ばれた少なくとも一種の樹脂が用いられる。金属化合物と樹脂との重量割合（金属化合物／樹脂）は、0.01～1000、更には0.01～100であることが好ましい。金属化合物と樹脂との混合物は、樹脂の有機溶媒に溶かすか、或いは分散させて分散液、懸濁液として塗布、噴霧することができる。樹脂との混合物として扱うと金属化合物が単独の場合より、より均一に成形物層に塗工できる点で好ましい。分散液、懸濁液にするには、前記金属化合物単独の場合に挙げた溶媒を使用することができる。金属化合物と樹脂との混合物の層の場合の塗工量は金属化合物分として好ましくは0.03 g/m²、更に好ましくは0.06 g/m²、最も好ましくは0.06 g/m²～5 g/m²になるように樹脂との混合物の量を決めればよい。

金属化合物の塗工面の表面平均粗さ（Ra）がAFM測定で0.003 μmより、TEM写真から算出して0.003 μmより小さい値は、蒸着やスパッタリングにより達成されるが、使用する樹脂が耐熱性及び高ヤング率を有する等制限されるほか、系を真空にせねばならず操作が煩雑、装置が高価等の問題がある。また、（Ra）がAFM測定で0.03 μm、TEM写真から算出して5 μmを超える場合は、成形物層と金属化合物を含む層との接着性が低く、実用的ではない。更に、本発明の金属化合物を含む層を塗工したポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーとポリアルコール類との混合物からなる成形物層を含有するガスバリア性フィルムや、該ガスバリア性フィルムにプラスチックフィルムを積層したガスバリア性積層フィルムは、成形物層中に金属原子が存在する。これは後述のように

EDXにより確認可能であり、その割合（金属原子のカウント数／酸素原子のカウント数）は、金属化合物単独層もしくはそれと樹脂を混合させた層と成形物層との界面から深さ0.1 μm で0.1～20、より好ましくは0.5～10である。0.1より小さい場合は十分なガスバリア性が発現せず、20より大きい場合は、成形物層の破壊が生じ、やはり十分なガスバリア性が発現しない。

基材の面に固定された成形物層の耐水性およびガスバリア性の向上を目的として少なくとも成形物層を熱処理することができる。成形物表面に金属化合物を塗工した成形物を特定条件で熱処理してもよいし、成形物を熱処理した後、金属化合物を成形物表面に塗工してもよい。

ここで、基材の面に固定された成形物層とは、成形物層に金属化合物を含む層が塗工されていないが成形物層が基材に固着されている状態および成形物を基材の面から剥離できる状態の両方を意味する。基材となる材質は、特に制限がないが、金属板、ガラス板、プラスチックフィルム等が使用可能である。好ましくは、プラスチックフィルムであり、さらに好ましくはポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン6・66共重合体、ナイロン6・12共重合体、メタキシリレンアジパミド・ナイロン6共重合体、非晶性ナイロンなどのポリアミド、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸塩共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体、ポリメチルペンテンなどのポリオレフィン、ポリ塩化ビニリデン、ポリフェニレンサルファイド等のプラスチックフィルムの中から熱処理温度や使用目的（例えば、殺菌処理用など）に応じて選ばれる。また、成形物層との接着性を向上させるためにアンカー剤を基材層に塗工してもよい。

熱処理は、特開平 8-41218 号公報記載の熱処理条件を用いて行う。即ち、ポリアルコール類として糖類が用いられた場合は、好ましくは該成形物を、下記関係式 (a) 及び (b) で規定する熱処理温度と熱処理時間の関係を満足する条件下で、熱処理する。

$$(a) \log t \geq -0.0253 \times T + 11.2$$

$$(b) 373 \leq T \leq 573$$

[式中、 t は、熱処理時間 (分) で、 T は、熱処理温度 (K) である。]

この熱処理条件を採用することにより、形成された成形物は耐水性を有し、且つ 30℃、80%RH の条件下で測定した成形物の厚さが 2 μ m における酸素透過度が $2.0 \times 10^{-12} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ($400 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$) 以下の優れた酸素ガスバリア性を有する成形物フィルムを得ることができる。

この熱処理は、例えば、成形物であるフィルムまたは基材とフィルムの積層体、あるいは、金属化合物を含む層が塗工されたこれらの成形物層の表面を所定温度に保持したオープン中に所定時間入れることにより行うことができる。また、所定温度に保持したオープン中を所定時間内で通過させることにより、また、熱ロールに接触させることにより連続的に熱処理を行ってもよい。この熱処理により、得られた成形物は、耐水性を有し、且つ高湿度条件下でもより優れた酸素ガスバリア性を有する成形物層となる。しかも、この成形物層は水や沸騰水に対して不溶性となり以下に定義したような耐水性を有している。ここで、耐水性であるとは、成形物層を含むフィルムを沸騰水中に 30 分間浸漬後、乾燥して成形物層の厚さが浸漬前の厚さの 50% 以上である場合、この成形物は耐水性であるという。

本発明のガスバリア性フィルムは強度やシール性を付与するために更に、プラスチックフィルムと積層してガスバリア性積層フィルムとすることもできる。積層フィルムとしては、特に制限されるものではないが、紙/ポリエチレンテレフ

タレート層／成形物層／金属化合物層／未延伸ポリプロピレン層、ポリエチレンテレフタレート層／成形物層／金属化合物層／未延伸ポリプロピレン層、ポリエチレンテレフタレート層／成形物層／金属化合物層／直鎖状低密度ポリエチレン層、ポリエチレンテレフタレート層／成形物層／金属化合物層／低密度ポリエチレン層、ポリエチレンテレフタレート層／成形物層／金属化合物層／メタロセン触媒を使用して得られたエチレン系共重合体、ポリエチレンテレフタレート層／成形物層／金属化合物層／メタロセン触媒を使用して得られたプロピレン系共重合体、延伸ナイロン層／成形物層／金属化合物層／未延伸ポリプロピレン層、延伸ナイロン層／成形物層／金属化合物層／直鎖状低密度ポリエチレン層、延伸ナイロン層／成形物層／金属化合物層／低密度ポリエチレン層、延伸ナイロン層／成形物層／金属化合物層／メタロセン触媒を使用して得られたエチレン系共重合体、延伸ナイロン層／成形物層／金属化合物層／メタロセン触媒を使用して得られたプロピレン系共重合体等の層構成を有する積層フィルムを挙げることができる。なお、上記金属化合物層は、前記のように金属化合物単独層であってもよい、又金属化合物と樹脂との混合物層であってもよい。

前記のような積層フィルムを得るには、接着剤層を介し、または介することなく、コーティング法、ドライラミネート法、押出コーティング法などの公知の積層方法により熱可塑性樹脂から形成されたプラスチックフィルムの層を基材表面または金属化合物層を含む層表面のどちらか一方或いは両面に積層すればよい。ドライラミネート法では、基材に固定された成形物層およびそれに塗工された金属化合物を含む層からなるガスバリア性フィルムの金属化合物を含む層または基材の他の表面に熱可塑性樹脂から形成されたプラスチックフィルムまたはシートを貼り合わせる。押出コーティング法では、基材層または成形物層に塗工された金属化合物の上に、熱可塑性樹脂を溶融押出して、プラスチックフィルムを積層させ、積層フィルムを形成することができる。

積層フィルムの一方向の外層には、積層体から袋等を製造する際、フィルム同士を熱接着する場合を考慮して熱シール、高周波シール、或いは超音波シール可能な材料（シーラント）を使用することが好ましい。熱シール可能な樹脂としては、例えば低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、メタロセン触媒を使用して得られたエチレン系共重合体、メタロセン触媒を使用して得られたプロピレン系共重合体、未延伸ポリプロピレン、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸塩共重合体、エチレン・エチルアクリレート共重合体等のポリオレフィン、ナイロン6・6共重合体、ナイロン6・12共重合体などのナイロン共重合体などが挙げられる。高周波シール可能な樹脂としては、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン6、ナイロン66などが挙げられる。シールの方法としては、四方シール、三方シール、合掌シール、封筒シール等が挙げられる。

本発明のガスバリア性フィルム及びそれから得られたガスバリア性積層フィルムは、高湿度雰囲気下における酸素ガスバリア性に優れており、ふりかけ、ワイン、鯉節、味噌、ケチャップ、菓子類等酸素等により劣化を受けやすい物品、食品等の包装材料に適している。特に、カレー、シチュー、つゆ、たれ、とうもろこし等のレトルト処理やボイル処理などの殺菌処理を行う食品等の包装材料に好適である。また、これらのフィルム及び積層フィルムを使用する際の形態としては、袋、ケーシング、パウチ、蓋材等が挙げられる。

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔酸素透過度〕

酸素透過試験器（Modern Control 社製、TMOX-TRAN 2/20）を用い、30℃、80%相対湿度下で測定した。測定結果から次式により、成形物層（金

属化合物を含む)の酸素透過度を算出した。

$$1/P_{\text{total}} = 1/P_{\text{sample}} + 1/P_{\text{base}}$$

P_{total} : 測定結果

P_{base} : 基材フィルムの酸素透過度

P_{sample} : 成形物層(金属化合物を含む層を含む)の酸素透過度

[耐水性]

基材に固定された成形物層を含む10cm×10cm角の試料フィルムを沸騰水中に30分間浸漬し、浸漬前後の成形物層の厚さから、以下のように成形物の耐水性を評価した。

沸騰水中に浸漬前のフィルムの厚さを(T_a) μm 、浸漬後乾燥した後のフィルムの厚さを(T_b) μm 、基材層の厚みを(T_c)としたとき、次式;

$(T_a - T_b) / (T_a - T_c) \leq 0.5$ を満たすとき、耐水性があるとし、表中○とした。前式を満たさないとき、耐水性がないとし、表中×とした。

[表面平均粗さ(R_a)]

次の2通りの方法があり、試料の形態により適した測定方法で測定した。金属化合物または金属化合物混合樹脂の表面が露出可能な場合(実施例1~18及び比較例1~10)は、AFM測定による R_a 求め、積層体などのように断面観察が可能な場合は、TEMによって測定した R_a を求めた。この場合、成形物に塗工された金属化合物を含む層の断面と基材層の断面の二つの面があるが表面平均粗さの大きい方を採用した。

実施例1~18及び比較例1~10についてはAFM法測定結果を、実施例19~58については、AFM法、TEM法両方の測定結果を示した。

AFMで測定した R_a : 金属化合物層または金属化合物混合樹脂層の表面平均粗さ

蒸着層、金属化合物を含む層または金属化合物混合樹脂層の表面を走査型プローブ顕微鏡（セイコー電子工業（株）製、SP13800Dシリーズ）のAFM（原子間力顕微鏡）で測定した。測定モードは、サイクリックコンタクトモードであり、測定範囲は $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 、倍率は4万倍とした。この画像から任意に10断面のRa（ μm ）を抽出し平均した。

TEM（透過型電子顕微鏡）で測定したRa：積層体の断面観察から求める表面平均粗さ

積層フィルムをエポキシ樹脂に包埋後、クライオミクロトームで極薄切片を作成後、TEMで観察した。測定倍率は、蒸着断面は140万倍、金属化合物層または金属化合物混合樹脂層断面は4万倍とした。なお、試料フィルムは、いずれもレトルト処理前のものを使用した。

得られた像からJIS B0601に従い、以下の式によりRa（ μm ）を算出した。但し、平均線の位置は、測定断面中の最も高い凸部と最も低い凹部の平均値とした。又、測定範囲は蒸着断面は $0.06\mu\text{m}$ 、金属化合物層または金属化合物混合樹脂層断面は $2.5\mu\text{m}$ とした。

$$Ra = 1/\ell \int_0^\ell |f(x)| dx$$

ℓ ：基準長さ（mm） \int_0^ℓ ：インテグラル（積分区間0～ ℓ ）

[成形物層内の金属化合物存在比]

TEM-EDXを使用し測定した。

試料極薄切片に電子線を照射し、そこから発生するX線の波長により、元素の種類とその量を特定することにより成形物層中の深さ方向の金属原子の存在量の定量を行った。試料は、レトルト処理前の物を使用した。

装置：TEM：透過型電子顕微鏡（日立製作所（株）製、HF-2000）

EDX：エネルギー分散型X線分光器（NORAN社製、VOYAGER
III M3100）

X線検出器：S i / L i 半導体検出器

ビーム径：約100mmφ

取り込み時間：50秒

得られた成形物層中に含まれる金属原子のカウント数を酸素原子のカウント数で除し、金属化合物存在比とした。

(実施例1～3)

ポリアクリル酸(PAA)(東亜合成(株)製、30℃における粘度8,000～12,000センチポイズ、数平均分子量150,000)の25重量%水溶液を用い、蒸留水で希釈して15重量%の水溶液を調製した。このPAA水溶液に、PAAのカルボキシル基のモル数に対し計算量の水酸化ナトリウム(和光純薬工業(株)製、一級)を添加し、溶解させて中和度5%の部分中和PAA水溶液を得た。この水溶液に、さらに、PAA固形分100重量部に対し2重量部のホスフィン酸ナトリウム一水和物(和光純薬工業(株)製、特級)を添加し、部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAA水溶液を調製した。

別に、溶性澱粉(和光純薬工業(株)社製、一級：馬鈴薯澱粉を酸により加水分解処理したもの)の15重量%水溶液を調製した。上記のように調製した部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAA水溶液と澱粉水溶液を種々の重量比で混合し、混合物の水溶液(濃度15重量%)を得た。

この水溶液を、卓上コーター(RK Print-Coat Instruments社製、K303 PROOFER)を用い、メイヤーバーで延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(PET)(東レ(株)製、ルミラーS10：厚さ12μm)基材上に塗工した。次いでドライヤーで水分を蒸発させ、厚さ2μmの乾燥皮膜を得た。

粒径0.01μmの酸化マグネシウム(MgO)(和光純薬工業(株)製)をエチルアルコール(和光純薬工業(株)製、特級)に懸濁させ濃度57g/リットルのMgOのエチルアルコール懸濁液を調製した。この懸濁液を前記塗工方法と同様の方法で乾燥皮膜に塗工した。次いで、この乾燥皮膜にMgOを塗工した延

伸PETフィルムをビニールテープで厚紙に固定し、オープン中で180℃で15分間熱処理した。乾燥皮膜にMgOを塗工し、熱処理して得たフィルムは、本発明で定義した耐水性を示した。得られた各耐水性フィルム（厚さ2.5μm、MgO堆積層厚さ0.5μm）について、金属化合物の塗工条件、熱処理条件、耐水性試験および酸素透過度の測定結果を以下の実施例および比較例の測定結果と共に表1に示した。

（実施例4）

実施例1～3の溶性澱粉に代えてポリビニルアルコール（PVA）（クラレ（株）製、ポバール105：重合度500，ケン化度98%以上）を使用した。部分中和－ホスフィン酸ナトリウム添加PAA水溶液とPVA水溶液を70：30（重量比）で混合し、濃度15重量%の混合物水溶液を調製した。その他は実施例1と同様に行い、耐水性フィルムを得た。

（実施例5）

実施例1～3の溶性澱粉に代えて糖アルコール（東和化成工業（株）製、PO20）を使用した。部分中和－ホスフィン酸ナトリウム添加PAA水溶液と糖アルコール水溶液を70：30（重量比）で混合し、濃度15重量%の混合物水溶液を調製した。その他は実施例1と同様に行い、耐水性フィルムを得た。

（実施例6～9）

酸化マグネシウムの懸濁液を調製する際、アルコール類としてn-ブチルアルコール（和光純薬工業（株）製、特級）（実施例6）、カルボン酸類として酢酸（和光純薬工業（株）製、特級）（実施例7）、エステル類として酢酸エチル（和光純薬工業（株）製、1級）（実施例8）、芳香族化合物類としてトルエン（和光純薬（株）製、1級）をそれぞれ用いた。その他は実施例5と同様に行い、耐水性フィルムを得た。

（実施例10および11）

酸化マグネシウムに代えて、水酸化カルシウム（和光純薬工業（株）製、1級）（実施例10）、酸化亜鉛（和光純薬工業（株）製）（実施例11）を用いた。そ

の他は実施例 2 と同様に行い、耐水性フィルムを得た。

(実施例 1 2 および 1 3)

基材フィルムを延伸ナイロン (O-Ny) (ユニチカ (株) 製、エンブレム、厚さ 15 μ m) (実施例 1 2)、および未延伸ポリプロピレンフィルム (CPP) (東レ合成フィルム (株) 製、トレファン ZK93K、厚さ 70 μ m) (実施例 1 3) をそれぞれ用いた。熱処理時間を表 1 の様に変えた他は実施例 2 と同様に行い、耐水性フィルムを得た。

(実施例 1 4 ~ 1 8)

表 1 に示した条件で実施例 1 と同様にして耐水性フィルムを得た。即ち、MgO の濃度 27 g / リットルのエタノール懸濁液を園芸用スプレーにより成形物層にスプレーした (実施例 1 4)、乾燥皮膜を熱処理した後、MgO のエタノール懸濁液をメイヤーバーで塗工した (実施例 1 5)、MgO の水懸濁液をメイヤーバーで塗工した (実施例 1 6)、MgO 粉体をニッカスプレー K-III (ニッカ (株) 製) で直接噴霧した (実施例 1 7)、実施例 1 で得た耐水性フィルムを流水で約 20 秒間洗浄した (実施例 1 8)。

(比較例 1 ~ 1 0)

表 1 に示した条件で実施例 1 ~ 3 と同様にしてフィルムを得た。
得られたものの耐水性、酸素透過度、表面平均粗さ Ra を表 1 に示した。

(以下、この頁は余白である。)

表 1

	基材	成形物原料 混合比 (重量比)	熱処理 温度/時間 °C · min.	粉体の塗工条件		溶媒	量 g/m ²	熱処理 温度/時間 °C · min.	後処理	耐水性	酸素 透過度 *3	
				方法	種類							
実施例 1	PET	80/20	-	メイヤーパー	MgO	EtOH	0.06	180 15	-	○	0.3	0.009
実施例 2	"	70/30	-	"	"	"	"	160 30	-	○	0.4	0.009
実施例 3	"	60/40	-	"	"	"	"	180 15	-	○	0.6	0.009
実施例 4	"	70/30 (*1)	-	"	"	"	"	"	-	○	0.8	0.009
実施例 5	"	70/30 (*2)	-	"	"	"	"	"	-	○	0.4	0.009
実施例 6	"	70/30	-	"	"	nBtOH	"	"	-	○	0.4	0.009
実施例 7	"	"	-	"	"	酢酸	"	"	-	○	0.4	0.009
実施例 8	"	"	-	"	"	酢酸エチル	"	"	-	○	0.4	0.009
実施例 9	"	"	-	"	"	トルエン	"	"	-	○	0.4	0.009
実施例 10	"	"	-	"	Ca(OH) ₂	EtOH	"	"	-	○	1.0	0.015
実施例 11	"	"	-	"	ZnO	"	"	"	-	○	1.5	0.015
実施例 12	0-Ny	"	-	"	MgO	"	"	160 120	-	○	0.8	0.009
実施例 13	CPP	"	-	"	"	"	"	180 15	-	○	0.4	0.013
実施例 14	PET	"	-	スプレー	"	"	0.20	"	-	○	0.3	0.009
実施例 15	"	"	180 15	メイヤーパー	"	"	0.06	"	-	○	0.4	0.009
実施例 16	"	"	180 15	"	"	水	"	-	-	○	0.6	0.012
実施例 17	"	"	-	パウダリング	"	-	0.20	180 15	-	○	0.4	0.005
実施例 18	"	"	-	メイヤーパー	"	EtOH	0.06	"	水洗	○	0.0004	0.0004
比較例 1	"	80/20	-	-	-	-	-	180 15	-	○	11.0	0.0004
比較例 2	"	70/30	-	-	-	-	-	"	-	○	6.0	0.0004
比較例 3	"	60/40	-	-	-	-	-	"	-	○	5.0	0.0004
比較例 4	"	70/30 (*1)	-	-	-	-	-	160 30	-	○	8.0	0.0004
比較例 5	"	70/30 (*2)	-	-	-	-	-	180 15	-	○	6.0	0.0004
比較例 6	"	70/30	-	-	-	-	0.06	"	-	○	6.0	0.02
比較例 7	"	70/30	-	メイヤーパー	TiO ₂	EtOH	"	"	-	○	5.0	0.02
比較例 8	0-Ny	70/30	-	"	Al(OH) ₃	"	-	180 15	-	○	380	0.0004
比較例 9	CPP	"	-	-	-	-	-	180 15	-	○	380	0.0004
比較例 10	EVOH	80/20	-	メイヤーパー	MgO	EtOH	0.06	180 15	-	○	6.0	0.009

70/30 (*1) : PAA/PVA=70/30

70/30 (*2) : PAA/糖アルコール=70/30

酸素透過度 *3 : 単位 (cm³ · 24h · atm) / m² · 30°C、80%RH

実施例 19～58 は以下の点を除き、基本的には実施例 1～18 に準じて行った。MgO 塗工した試料フィルムを作成後、MgO 塗工面に東洋モートン（株）製接着剤 TM-590、硬化剤 CAT-56 を介し、東レ合成フィルム（株）製、無延伸ポリプロピレンフィルム（CPP）ZK93K（厚み 70 μ m）をドライラミネートした。接着剤の厚みは 3 μ m とした。得られたフィルムは、全てレトルト処理を行った。レトルト処理はトミー工業（株）製オートクレーブ BS-325 を使用して 120℃、20 分間行った。

（実施例 19）

実施例 1 の溶性澱粉の種類を東和化成工業（株）製、PO20 に替えたこと、部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加 PAA と PO20 の組成比を 80 : 20 から 90 : 10 に替えたこと、及び熱処理をギヤーオープンで 180℃、15 分から熱風により 230℃ で 30 秒間に替えたこと以外は、実施例 1 と同様に行った。得られたフィルムは 120℃、20 分間のレトルト処理を行った。

（実施例 20）

部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加 PAA と PO20 の組成比を 90 : 10 から 80 : 20 に替えた以外は実施例 19 と同じに行った。

（実施例 21）

部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加 PAA と PO20 の組成比を 90 : 10 から 70 : 30 に替えた以外は実施例 19 と同じに行った。

（実施例 22）

部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加 PAA と PO20 の組成比を 90 : 10 から 60 : 40 に替えた以外は実施例 19 と同じに行った。

（実施例 23）

実施例 21 の PO20 の代りに実施例 4 と同様のポリビニルアルコール（PVA）を使用したこと以外は、実施例 21 と同様に行った。

（実施例 24）

PO20 の代わりに、ポリアルコールとして和光純薬工業（株）製、一級溶性

澱粉を用いた以外は、実施例 20 と同様に行った。

(実施例 25)

P O 2 0 の代わりに、ポリアルコールとして和光純薬工業（株）製、一級ソルビトールを用いた以外は、実施例 20 と同様に行った。

(実施例 26)

P O 2 0 の代わりに、ポリアルコールとして和光純薬工業（株）製、一級グリセリンを用いた以外は、実施例 22 と同様に行った。

(実施例 27)

熱処理の順序を変えた以外は、実施例 20 と同じに行った。実施例 20 では、部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加 P A A と P O 2 0 からなる乾燥皮膜を熱処理した後に M g O のエチルアルコールの懸濁液を塗工したが、ここでは乾燥皮膜にこの懸濁液を塗工した後に熱処理をした。

(実施例 28)

熱処理をギヤーオープンで 160℃、15 分間に変えた以外は実施例 21 と同様に行った。

(実施例 29)

熱処理をギヤーオープンで 160℃、15 分間に変えた以外は実施例 26 と同様に行った。

(実施例 30)

M g O を和光純薬工業（株）製、水酸化マグネシウム、M g (OH)₂ に替えたことを除いて実施例 20 と同じに行った。

(実施例 31)

M g O を和光純薬工業（株）製、水酸化カルシウム、C a (OH)₂ に替えたことを除いて実施例 20 と同じに行った。

(実施例 32)

M g O を和光純薬工業（株）製、酸化亜鉛、粒径 0.02 μm に替えたことを除いて実施例 20 と同じに行った。

(実施例 33)

部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAAとPO20からなる水溶液をPETに塗工する代わりに、二軸延伸ナイロンフィルム（ユニチカ（株）製、エンブレム、ナイロン6、厚さ15 μ m）に塗工したこと及び熱処理条件を熱風により180℃、30秒としたことを除き、実施例20と同じに行った。

(実施例 34)

部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAAとPO20からなる成形物層の厚みを2 μ mから1 μ mに変えたことを除き、実施例20と同じに行った。

(実施例 35)

MgOのエチルアルコールの懸濁液の濃度を57g/リットルから5g/リットルに変えたことを除き、実施例20と同じに行った。

(実施例 36)

MgOのエチルアルコールの懸濁液に代え、MgOと樹脂の混合溶液を部分中和-ホスフィン酸ナトリウム添加PAAとPO20からなる成形物層に塗工したことを除き、実施例20と同じに行った。

この混合溶液の詳細は以下の通りである。樹脂は、東洋モートン（株）製、ポリエステル系樹脂 AD335AE、硬化剤は同社製イソシアネートCAT-10を使用し、両者をそれぞれ10：1の割合で混合した。この樹脂混合物をトルエン/酢酸エチルの混合溶媒（重量比1/1）で希釈し、不揮発分濃度10重量%の樹脂溶液を調製した。次いで、この溶液に、実施例2で用いた酸化マグネシウムを混合した酸化マグネシウム/樹脂の重量割合が1/1の溶液を調製した。樹脂混合物の塗工厚みは0.2 μ mとした。こうして得られた積層フィルムを、40℃、80%RHで3日間、調湿した。

(実施例 37)

酸化マグネシウム/樹脂の混合割合を1/1から0.5/1に替えたことを除き、実施例36と同じに行った。

(実施例 38)

樹脂をAD-335AE、硬化剤を東洋モートン（株）製、CAT-10の混合樹脂の代わりに、東洋モートン（株）製ポリエステル系樹脂TM-225AE、硬化剤イソシアネートTM-225Bに代え、樹脂混合割合を重量比で16：1とし、酢酸エチルで希釈し、樹脂溶液の揮発分濃度を10重量%としたことを除き、実施例36と同じに行った。

（実施例39）

MgOと樹脂の混合割合を1／1から0.5／1にしたことを除き、実施例38と同じに行った。

（実施例40）

ポリアルコールをPO20から実施例4で使用したのと同じポリビニルアルコール（PVA）を使用し、部分中和－ホスフィン酸ナトリウム添加PAAとPVAとの混合比を70：30としたことを除き、実施例36と同じに行った。

（実施例41）

ポリビニルアルコールをPO20から実施例1と同様の溶性澱粉を使用し、部分中和－ホスフィン酸ナトリウム添加PAAとPVAとの混合比を80：20としたことを除き、実施例36と同じに行った。

（実施例42）

ポリビニルアルコールをPO20から実施例25と同様のソルビトールを使用し、部分中和－ホスフィン酸ナトリウム添加PAAとPVAとの混合比を80：20としたことを除き、実施例36と同じに行った。

（実施例43）

ポリアルコールをPO20から実施例26で使用したのと同じグリセリンに代え、部分中和－ホスフィン酸ナトリウム添加PAAとグリセリンとの混合比を60：40としたことを除き、実施例36と同じに行った。

（実施例44）

MgOのエチルアルコールの懸濁液に代え、酸化亜鉛微粒子ポリエステル系樹脂の重量比（金属化合物／樹脂）を1.5／1とした酸化亜鉛微粒子を分散させ

た懸濁液（住友大阪セメント（株）製、透明性紫外線遮蔽分散液 Z R - 1 3 3）
1 0 0 重量部に対し、硬化剤（大日本インキ（株）製、D N - 9 8 0）を 4 重量
部の割合で混合し、トルエン／メチルエチルケトン＝6／4（重量比）の混合溶
媒で希釈し、酸化亜鉛含有樹脂の不揮発分濃度を調整し、樹脂塗工厚み 0. 2 μ
m としたことを除いて、実施例 3 6 と同じに行った。

（実施例 4 5）

樹脂塗工厚みを 0. 2 μ m から 0. 1 μ m に替えたことを除き実施例 4 4 と同
じに行った。

（実施例 4 6）

樹脂塗工厚みを 0. 2 μ m から 0. 9 μ m に替えたことを除き実施例 4 4 と同
じに行った。

（実施例 4 7）

基材の P E T フィルムを実施例 1 2 と同様の二軸延伸ナイロンフィルムに替え、
成形物層の熱処理を熱風からギヤーオープンに替え、熱処理条件を 1 8 0℃、1
5 分間に替えたことを除き、実施例 4 4 と同じに行った。

（実施例 4 8 ～ 5 0）

部分中和－ホスフィン酸ナトリウム添加 P A A と P O 2 0 の組成比を 8 0 : 2
0 から 9 0 : 1 0（実施例 4 8）、7 0 : 3 0（実施例 4 9）、6 0 : 4 0（実
施例 5 0）に替えたことを除き、実施例 4 4 と同じに行った。

（実施例 5 1）

部分中和－ホスフィン酸ナトリウム添加 P A A と P O 2 0 からなる成形物層の
厚みを 2 μ m から 1 μ m に替えたことを除き、実施例 4 4 と同じに行った。

（実施例 5 2）

部分中和－ホスフィン酸ナトリウム添加 P A A と P O 2 0 からなる成形物層の
熱処理を、ギヤーオープンを使用し、1 6 0℃で 1 5 分間としたことを除き、実
施例 4 4 と同じに行った。

（実施例 5 3）

部分中和－ホスフィン酸ナトリウム添加PAAとグリセリンとの組成比が60：40である成形物の熱処理を、熱風からギヤーオープンに替え、熱処理条件を160℃、15分間としたことを除き実施例44と同じに行った。

(実施例54)

酸化マグネシウムに替え和光純薬工業(株)製、水酸化マグネシウムを使用したことを除き、実施例36と同じに行った。

(実施例55)

酸化マグネシウムに替え和光純薬工業(株)製、水酸化カルシウムを使用したことを除き、実施例36と同じに行った。

(実施例56)

金属化合物側に接着剤を介しCPPを積層したのに替え、基材のPET側にCPPを積層したことを除き、実施例44と同じに行った。

(実施例57)

CPPの代わりに、東レ(株)製、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムS10、厚み25 μ mを接着剤を介して積層したことを除き、実施例44と同じに行った。

(実施例58)

酸化マグネシウムを塗工後、実施例36で用いたポリエステル系樹脂AD-335AEと硬化剤イソシアネートCAT-10の混合樹脂溶液を塗工したことを除き、実施例20と同様に行った。

(比較例11)

MgOとエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例19と同じに行った。

(比較例12)

MgOとエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例20と同じに行った。

(比較例13)

MgOとエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例21と同じに行った。

(比較例14)

MgOとエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例22と同じに行った。

(比較例15)

MgOとエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例25と同じに行った。

(比較例16)

MgOとエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例26と同じに行った。

(比較例17)

MgOとエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例24と同じに行った。

(比較例18)

MgOとエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例23と同じに行った。

(比較例19)

MgOとエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例28と同じに行った。

(比較例20)

MgOとエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例29と同じに行った。

(比較例21)

MgOとエチルアルコールの懸濁液の塗工を行わなかったことを除き、実施例33と同じに行った。

(比較例22)

エチレンービニルアルコール共重合体ケン化物フィルム（クラレ（株）製、エパールEP・F、厚み15 μ m）に実施例36と同様のMgOとAD-335AE樹脂の混合溶液を塗工した。また、他が部分中和ーホスフィン酸ナトリウム添加PAAとポリビニルアルコールからなる成形物層内の亜鉛原子の存在量をTEM-EDXで調べたのに対し、エパール層内の亜鉛原子の存在量を調べた。

（比較例23）

MgOとAD-335AEの混合溶液に替え、実施例1のMgOのエチルアルコール懸濁液を塗工したことを除き、比較例22と同様に行った。また、他が部分中和ーホスフィン酸ナトリウム添加PAAとポリビニルアルコールからなる成形物層内の亜鉛元素の浸入量をTEM-EDXで調べたのに対し、エパール層内の亜鉛原子の存在量を調べた。

（比較例24）

実施例20では、MgOとエチルアルコールの懸濁液を部分中和ーホスフィン酸ナトリウム添加PAAとPO20からなる成形物層上に塗工したが、ここでは、MgOのエチルアルコールの懸濁液をPET側に塗工した。

（比較例25）

PETの代わりに尾池工業（株）製、蒸着フィルムMOS-TOを用い、中和ーホスフィン酸ナトリウム添加PAAとPO20からなる成形物層の塗工は行わなかったことを除き、実施例19と同じに行った。

実施例19～実施例40の積層体の製造条件、層構成を表2に、実施例41～実施例58の積層体の製造条件、層構成を表3に、比較例11～25の積層体の製造条件を表4に示した。また、得られた積層体の性状を表5（実施例19～50）及び表6（実施例51～58及び比較例11～25）に示した。

（以下、この頁は余白である。）

表 2

	① 基材	② 成形物		③ 金属化合物・金属化合物混合樹脂		④ 積層	層構成
		Pal*1	混合比 μm	厚さ μm	熱処理条件 *4	金属化合物 樹脂 金属化合物 塗工量 / 樹脂 *6	
実施例19	PET	P020	90/10	2	前230°C30秒	MgO	①②③④
実施例20	PET	P020	80/20	2	前230°C30秒	MgO	①②③④
実施例21	PET	P020	70/30	2	前230°C30秒	MgO	①②③④
実施例22	PET	P020	60/40	2	前230°C30秒	MgO	①②③④
実施例23	PET	PVA	70/30	2	前230°C30秒	MgO	①②③④
実施例24	PET	溶性澱粉	80/20	2	前230°C30秒	MgO	①②③④
実施例25	PET	ソルビトール	80/20	2	前230°C30秒	MgO	①②③④
実施例26	PET	グリセリン	60/40	2	前230°C30秒	MgO	①②③④
実施例27	PET	P020	80/20	2	後230°C30秒	MgO	①②③④
実施例28	PET	P020	70/30	2	前160°C15分	MgO	①②③④
実施例29	PET	グリセリン	60/40	2	前160°C15分	MgO	①②③④
実施例30	PET	P020	80/20	2	前230°C30秒	Mg(OH) ₂	①②③④
実施例31	PET	P020	80/20	2	前230°C30秒	Ca(OH) ₂	①②③④
実施例32	PET	P020	80/20	2	前230°C30秒	ZnO	①②③④
実施例33	O-Ny	P020	80/20	2	前180°C30秒	MgO	①②③④
実施例34	PET	P020	80/20	2	前230°C30秒	MgO	①②③④
実施例35	PET	P020	80/20	2	前230°C30秒	MgO	①②③④
実施例36	PET	P020	80/20	2	前230°C30秒	MgO	①②③④
実施例37	PET	P020	80/20	2	前230°C30秒	MgO	①②③④
実施例38	PET	P020	80/20	2	前230°C30秒	MgO	①②③④
実施例39	PET	P020	80/20	2	前230°C30秒	MgO	①②③④
実施例40	PET	PVA	70/30	2	前230°C30秒	MgO	①②③④

Pal*1) : ポリアルコール、P*2) : AD335-AE (ポリエステル系)、P*3) : TM-225AE (ポリエステル系)、
 *4) : 熱処理条件で単位が秒のものは熱風吹付、単位が分のものはギヤーオーブン、前：成形物層を熱処理してから金属化合物を塗工、
 後：金属化合物を塗工してから熱処理した。
 塗工量*6) : g/m²は塗布量、μmは塗工厚さ

表 3

	① 基材	② 成形物		③ 金属化合物・金属化合物混合樹脂			④ 積層	層構成
		Pal*1	混合比 μm	熱処理条件 * 4	金属化合物	樹脂 金属化合物 / 樹脂		
実施例41	PET	溶性澱粉	80/20	前230°C 30秒	MgO	P*2 1/1	CPP	①②③④
実施例42	PET	ソルビトール	80/20	前230°C 30秒	MgO	P*2 1/1	CPP	①②③④
実施例43	PET	グリセリン	60/40	前230°C 30秒	MgO	P*2 1/1	CPP	①②③④
実施例44	PET	P020	80/20	前230°C 30秒	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	①②③④
実施例45	PET	P020	80/20	前230°C 30秒	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	①②③④
実施例46	PET	P020	80/20	前230°C 30秒	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	①②③④
実施例47	O-Ny	P020	80/20	前180°C 15分	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	①②③④
実施例48	PET	P020	90/10	前230°C 30秒	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	①②③④
実施例49	PET	P020	70/30	前230°C 30秒	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	①②③④
実施例50	PET	P020	60/40	前230°C 30秒	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	①②③④
実施例51	PET	P020	80/20	前230°C 30秒	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	①②③④
実施例52	PET	P020	80/20	前160°C 15分	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	①②③④
実施例53	PET	グリセリン	60/40	前160°C 15分	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	①②③④
実施例54	PET	P020	80/20	前230°C 30秒	Mg(OH) ₂	P*2 1/1	CPP	①②③④
実施例55	PET	P020	80/20	前230°C 30秒	Ca(OH) ₂	P*2 1/1	CPP	①②③④
実施例56	PET	P020	80/20	前230°C 30秒	ZnO	P*5 1.5/1	CPP	④①②③
実施例57	PET	P020	80/20	前230°C 30秒	ZnO	P*5 1.5/1	PET	①②③④
実施例58	PET	P020	80/20	前230°C 30秒	MgO:0.7g/m ² 塗工後、P*2を0.2μm塗工		CPP	①②③④

P*5) : ZR-133 (ポリエステル系)

表 4

	①基材	②成形物			③ 金属化合物・金属化合物混合樹脂				④積層	層構成
		Pal*1	PAA含量 %	厚さ μm	熱処理条件 * 4	金属化合物	樹脂	金属化合物 ／樹脂		
比較例11	P E T	P020	90	2	前230℃ 30秒	—	—	—	—	①②④
比較例12	P E T	P020	80	2	前230℃ 30秒	—	—	—	—	①②④
比較例13	P E T	P020	70	2	前230℃ 30秒	—	—	—	—	①②④
比較例14	P E T	P020	60	2	前230℃ 30秒	—	—	—	—	①②④
比較例15	P E T	ソルビトール	80	2	前230℃ 30秒	—	—	—	—	①②④
比較例16	P E T	グリセリン	60	2	前230℃ 30秒	—	—	—	—	①②④
比較例17	P E T	溶性澱粉	80	2	前230℃ 30秒	—	—	—	—	①②④
比較例18	P E T	PVA	70	2	前230℃ 30秒	—	—	—	—	①②④
比較例19	P E T	P020	70	2	前160℃ 15分	—	—	—	—	①②④
比較例20	P E T	グリセリン	60	2	前160℃ 15分	—	—	—	—	①②④
比較例21	O - N y	P020	80	2	前180℃ 15分	—	—	—	—	①②④
比較例22	E V O H	—	—	—	—	Z n O	P*5	1.5/1	0.2 μ m ²	①③④
比較例23	E V O H	—	—	—	—	M g O	—	—	0.7 g / m ²	①③④
比較例24	P E T	P020	80	2	前230℃ 30秒	M g O	—	—	—	③①②
比較例25	P E T	—	—	—	—	S i O x	—	—	—	①②④

表 5

	酸素透過度		耐水性	R a (μ m)		金属化合物 存在比
	前 * 6	後 * 7		A F M	T E M	
実施例 1 9	0.2	0.2	○	0.015	0.06	1.56
実施例 2 0	<0.1	<0.1	○	0.015	0.06	1.56
実施例 2 1	0.2	<0.1	○	0.015	0.06	1.56
実施例 2 2	<0.1	0.4	○	0.015	0.06	1.56
実施例 2 3	0.2	0.2	○	0.015	0.06	1.56
実施例 2 4	0.2	<0.1	○	0.015	0.06	1.56
実施例 2 5	0.1	0.1	○	0.015	0.06	1.56
実施例 2 6	0.2	0.5	○	0.015	0.06	1.56
実施例 2 7	<0.1	<0.1	○	0.015	0.06	1.56
実施例 2 8	0.6	3.9	○	0.015	0.06	2.50
実施例 2 9	0.1	0.2	○	0.015	0.06	2.50
実施例 3 0	0.4	0.9	○	0.019	0.06	1.56
実施例 3 1	1.0	0.9	○	0.019	0.06	1.56
実施例 3 2	0.9	0.2	○	0.019	0.06	1.56
実施例 3 3	4.3	<0.1	○	0.015	0.06	2.50
実施例 3 4	<0.1	<0.1	○	0.015	0.06	1.56
実施例 3 5	1.4	3	○	0.015	0.06	1.56
実施例 3 6	<0.1	<0.1	○	0.003	0.02	1.56
実施例 3 7	<0.1	1.2	○	0.003	0.02	1.56
実施例 3 8	<0.1	0.2	○	0.003	0.02	1.56
実施例 3 9	<0.1	<0.1	○	0.003	0.02	1.56
実施例 4 0	0.2	0.2	○	0.003	0.02	1.56
実施例 4 1	<0.1	<0.1	○	0.003	0.02	1.56
実施例 4 2	<0.1	3.5	○	0.003	0.02	1.56
実施例 4 3	0.2	0.5	○	0.003	0.02	1.56
実施例 4 4	0.3	0.1	○	0.003	0.02	1.56
実施例 4 5	0.3	0.1	○	0.003	0.02	1.56
実施例 4 6	0.4	0.1	○	0.003	0.02	1.56
実施例 4 7	4.3	<0.1	○	0.003	0.02	2.50
実施例 4 8	0.5	0.1	○	0.003	0.02	1.56
実施例 4 9	0.3	0.1	○	0.003	0.02	1.56
実施例 5 0	0.3	0.2	○	0.003	0.02	1.56

前 * 6) : レトルト処理前測定、 後 * 7) : レトルト後測定

表 6

	酸素透過度		耐水性	R a (μ m)		金属化合物 存在比
	前 * 6	後 * 7		A F M	T E M	
実施例 5 1	0.3	0.1	○	0.003	0.02	1.56
実施例 5 2	0.6	4.0	○	0.003	0.02	2.50
実施例 5 3	0.2	0.2	○	0.003	0.02	2.50
実施例 5 4	0.4	0.9	○	0.004	0.02	1.56
実施例 5 5	0.5	1.0	○	0.004	0.02	1.56
実施例 5 6	0.3	1.0	○	0.003	0.02	1.56
実施例 5 7	0.3	1.0	○	0.003	0.02	1.56
実施例 5 8	<0.1	<0.1	○	0.003	0.02	1.56
比較例 1 1	13	50	○	—	—	0
比較例 1 2	1.0	14	○	—	—	0
比較例 1 3	0.5	20	○	—	—	0
比較例 1 4	0.9	40	○	—	—	0
比較例 1 5	3.5	14	○	—	—	0
比較例 1 6	40	100	○	—	—	0
比較例 1 7	1.0	14	○	—	—	0
比較例 1 8	0.4	15	○	—	—	0
比較例 1 9	122	140	○	—	—	0
比較例 2 0	77	130	○	—	—	0
比較例 2 1	30	110	○	—	—	0
比較例 2 2	6.2	47	○	0.003	0.02	0
比較例 2 3	5.9	47	○	0.015	0.06	0
比較例 2 4	1.0	14	○	0.015	0.02	0
比較例 2 5	1.0	14	○	0.001	0.0004	0

産業上の利用可能性

金属化合物を塗工した場合、酸素ガスバリアー性は大きく改善される。しかも塗工方法は真空蒸着法に比べ簡便、安価な方法である。また、熱処理により耐水性が付与され、水洗等によってガスバリアー性が劣化しない耐水性・高酸素ガスバリアー性フィルムが得られる。

請 求 の 範 囲

1. ポリ（メタ）アクリル酸およびポリ（メタ）アクリル酸部分中和物からなる群から選ばれた少なくとも一種のポリ（メタ）アクリル酸系ポリマーとポリアルコール類との混合物からなる成形物層の表面に金属化合物を含む層を塗工してなることを特徴とするガスバリア性フィルム。
2. 請求項 1 記載の成形物層の金属化合物を含む層が塗工されていない面が基材表面に固定されていることを特徴とするガスバリア性フィルム。
3. 少なくとも成形物層が熱処理されている請求項 1 記載のガスバリア性フィルム。
4. 金属化合物が酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムおよび水酸化亜鉛の群から選ばれた少なくとも一種の金属化合物であることを特徴とする請求項 1 記載のガスバリア性フィルム。
5. 金属化合物を含む層が金属化合物と樹脂との混合物の層であることを特徴とする請求項 1 記載のガスバリア性フィルム。
6. 殺菌処理用である請求項 5 のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。
7. 請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のガスバリア性フィルムのいずれかの表面にプラスチックフィルムを積層したことを特徴とするガスバリア性積層フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01969

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C08J7/04, B32B9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08J5/18, 7/04, B32B9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 7-101468, A (Toppan Printing Co., Ltd.), 18 April, 1995 (18. 04. 95), Claims ; Par. No. [0014] & EP, 640472, A & US, 5518792, A	1, 2, 4, 7 3, 5, 6
Y	JP, 7-266508, A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 17 October, 1995 (17. 10. 95), Claims (Family: none)	3, 5, 6
A	JP, 9-201897, A (Mitsubishi Chemical Corp.), 5 August, 1997 (05. 08. 97), Claims (Family: none)	1-7
A	JP, 51-134737, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 November, 1976 (22. 11. 76), Claims (Family: none)	1-7
A	JP, 5-295141, A (Toyo Aluminium K.K.), 9 November, 1993 (09. 11. 93), Claims (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
28 April, 1999 (28. 04. 99)

Date of mailing of the international search report
18 May, 1999 (18. 05. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/01969

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. ⁸ C 08 J 7/04, B 32 B 9/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl. ⁸ C 08 J 5/18, 7/04, B 32 B 9/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1999年 日本国登録実用新案公報 1994-1999年 日本国実用新案登録公報 1996-1999年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 7-101468, A (凸版印刷株式会社) 18. 4月. 1995 (18. 04. 95) 特許請求の範囲及び【0014】& E P, 640472, A&U S, 5518792, A	1, 2, 4, 7 3, 5, 6
Y	J P, 7-266508, A (東洋インキ製造株式会社) 17. 10月. 1995 (17. 10. 95) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3, 5, 6
A	J P, 9-201897, A (三菱化学株式会社) 05. 8月. 1997 (05. 08. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリ 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 28. 04. 99		国際調査報告の発送日 18.05.99
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 吉澤 英一 印 4 J 9543 電話番号 03-3581-1101 内線 3493

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 5 1 - 1 3 4 7 3 7, A (住友化学工業株式会社) 2 2. 1 1 月. 1 9 7 6 (2 2. 1 1. 7 6) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	J P, 5 - 2 9 5 1 4 1, A (東洋アルミニウム株式会社) 0 9. 1 1 月. 1 9 9 3 (0 9. 1 1. 9 3) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7